

Eigentum  
des Kaiserlichen  
Patentamts.

KAISERLICHES



PATENTAMT.

# PATENT-SCHRIFT

— № 58396 —

KLASSE 12: CHEMISCHE APPARATE UND PROCESSE.

AUSGEGEBEN DEN 4. AUGUST 1891.

DR. PAUL FRITSCH IN ROSTOCK I. M.

Verfahren zur Darstellung von Glyceriden aromatischer Säuren.

Patentirt im Deutschen Reiche vom 20. August 1890 ab.

Die Triglyceride aromatischer Säuren werden durch Erhitzen der Dichlorhydrinäther aromatischer Säuren mit äquivalenten Mengen der Salze derselben dargestellt.

Bereits Berthelot (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 92, S. 303) hat beobachtet, daß die aus Glycerin und organischen Säuren unter Mitwirkung des Chlorwasserstoffes gebildeten Verbindungen homogene Substanzen von bestimmter Zusammensetzung seien, in welchen das Glycerin zugleich mit Chlorwasserstoff und der organischen Säure verbunden sei. Eine aus Benzoesäure und Glycerin durch Chlorwasserstoff erhaltene Verbindung hält er für Benzochlorhydrin (Beilstein, 2. Aufl., Bd. 2, S. 729).

Göttig (Berichte d. d. chem. Ges., Bd. 10, S. 1817) will das Monoglycerid der Salicylsäure durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Auflösung von Salicylsäure in Glycerin erhalten haben.

Nach Angabe des Erfinders entstehen bei dieser Reaction stets die Dichlorhydrinäther der aromatischen Säuren, wenn das Einleiten von Chlorwasserstoff so lange fortgesetzt wird, als noch Absorption desselben stattfindet.

Die Darstellung geschieht in folgender Weise:

Benzoesäure bezw. Salicylsäure, p-Kresotinsäure oder Anissäure werden mit ungefähr dem gleichen bis doppelten oder mehrfachen Gewicht Glycerin durchtränkt; in diesen in einem

passenden Gefäß auf dem Wasserbad erhitzten Brei wird trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach einiger Zeit tritt Verflüssigung ein; es bilden sich zwei Schichten, eine ölförmige und eine wässrige. Man setzt das Einleiten des Chlorwasserstoffes so lange fort, als noch Absorption desselben stattfindet, was durch Ermittelung der Gewichtszunahme festgestellt wird. Das abgeschiedene Oel wird dann mit heißem Wasser mehrmals gut durchgeschüttelt, um Glycerin und etwaige Chlorhydrine zu entfernen. Das nunmehr erhaltene Rohproduct stellt den Dichlorhydrinäther der betreffenden aromatischen Säure dar.

Das Benzodichlorhydrin wird zunächst bei 100° getrocknet und im luftverdünnten Raum destillirt; es siedet unter einem Druck von etwa 150 mm bei 230 bis 235° und hat das specifische Gewicht 1,28 bei 15°.

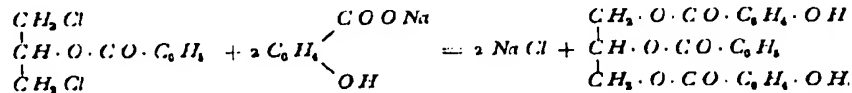
Die Dichlorhydrinäther der Salicylsäure, p-Kresotinsäure und Anissäure, welche ebenso wie Benzodichlorhydrin in Wasser unlöslich sind, werden beim Erkalten fest; sie werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich sind, gereinigt.

Das Salicyldichlorhydrin krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 45°, das p-Kresotindichlorhydrin in feinen Nadeln und schmilzt bei 45,5°, das Anisdichlorhydrin in glänzenden Schuppen und schmilzt bei 81°.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

		Berechnet:	Gefunden:	
Benzodichlorhydrin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}_{70}^0$ 120	51,51	51,51
	$\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{H}_{10}^0$ 10	4,59	4,59
	$\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{O}_6^0$ 34	13,78	13,78
		$\text{Cl}_2$ 71	30,92	31,13
		233	100,00	
Salicyldichlorhydrin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}_{70}^0$ 120	48,59	48,59
	$\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$	$\text{H}_{10}^0$ 10	4,59	4,59
	$\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{O}_6^0$ 48	19,08	19,08
		$\text{Cl}_2$ 71	28,55	28,55
		219	100,00	
p-Kresotindichlorhydrin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}_{71}^0$ 132	50,59	50,59
	$\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	$\text{H}_{12}^0$ 12	4,59	4,59
	$\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{O}_6^0$ 48	18,55	18,55
		$\text{Cl}_2$ 71	27,00	27,13
		263	100,00	
Anisdichlorhydrin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}_{71}^0$ 132	50,59	50,59
	$\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$	$\text{H}_{12}^0$ 12	4,59	4,59
	$\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{O}_6^0$ 48	18,55	18,55
		$\text{Cl}_2$ 71	27,00	27,13

Durch Erhitzen von je 1 Molekül eines Dichlorhydrinäthers der vier Säuren mit je 2 Molekülen der Salze derselben auf etwa 180 bis 200° entstehen einfache und gemischte Glyceride der aromatischen Säuren. Beispielsweise verläuft die Umsetzung zwischen Benzodichlorhydrin und salicylsaurem Natrium nach folgender Gleichung:



Das Chlormetall wird durch heißes Wasser ausgelaugt, wobei das gebildete Glycerid als dickes Öl zurückbleibt, oder das Reaktionsgemisch wird mit Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff extrahiert; nach dem Abdestillieren oder Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Glycerid.

Es wurden so bisher vier einfache und zwei gemischte Glyceride aromatischer Säuren dargestellt:

Tribenzoïn	einfache Glyceride,
Trisallylin	
Tri-p-Kresotin	
Trianisin	
Dibenzosallylin	gemischte Glyceride.
Disallylbenzoïn	

Diese Glyceride sind wie die natürlichen Fette unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

Von diesen krystallisieren das Tribenzoïn (Schmelzpunkt 70,5°) aus Methylalkohol in concentrisch gruppirten glänzenden Nadeln, das Trisallylin (Schmelzpunkt 79°) aus Aether in Nadeln, das Trianisin (Schmelzpunkt 103,5°), ebenfalls aus Aether in Nadeln, das Tri-p-Kresotin (Schmelzpunkt 118°) bildet eine undeutlich krystallinische krümelige Masse, das Disallylbenzoïn (Schmelzpunkt 95°) aus Aether in Nadeln; das Dibenzosallylin bleibt ölig und krystallisiert nicht.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

		Berechnet:	Gefunden:			
Tribenzoïn	$\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_{74}^0$ 288	71,59	70,58	71,08	70,88
	$\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{H}_{20}^0$ 20	4,95	5,05	—	5,10
	$\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{O}_6^0$ 96	23,78			
		404	100,00			
Trisallylin	$\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$	$\text{C}_{74}^0$ 288	63,71	63,36	63,16	63,08
	$\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$	$\text{H}_{20}^0$ 20	4,41	4,5	4,44	4,6
	$\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$	$\text{O}_6^0$ 144	31,88			
		452	100,00			

		Berechnet:	Gefunden:			
Trianisin . . . . .	$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$	$C_{27}$ 324	65,59	65,9	65,88	66,06
	$CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$	$H_{20}$ 26	5,16	5,81	5,74	5,53
	$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$	$O_6$ 144	29,15			
		494	100,00			
Tri-p-kresotin . . . . .	$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH$	$C_{27}$ 324	65,59	64,5	65,11	
	$CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH$	$H_{20}$ 26	5,16	5,35	5,41	
	$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH$	$O_6$ 144	29,15			
		494	100,00			
Disalicylbenzoïn . . . . .	$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$	$C_{24}$ 288	66,06	66,19	65,91	65,75
	$CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4$	$H_{20}$ 20	4,59	4,74	4,78	4,70
	$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$	$O_6$ 128	29,35			
		436	100,00			
Dibenzosalicylin . . . . .	$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$	$C_{24}$ 288	68,37	68,13	68,37	
	$CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$	$H_{20}$ 20	4,76	4,78	4,81	
	$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$	$O_7$ 112	26,47			
		420	100,00			

Diese Glyceride aromatischer Säuren sollen in der Medicin Verwendung finden.

#### PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von einfachen und gemischten Glyceriden aromatischer Säuren durch Erhitzen der Dichlorhydrinäther der

Benzoë-, Salicyl-, p-Kresotin- und Anissäure mit äquivalenten Mengen der Salze dieser Säuren.